

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 6: B01D 53/86, B01J 21/16, 23/22, 23/30, 23/72</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/37749 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. Oktober 1997 (16.10.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/01732</p>		
<p>(22) Internationales Anmeldedatum: 8. April 1997 (08.04.97)</p>		
<p>(30) Prioritätsdaten: 96107619 9. April 1996 (09.04.96)</p>	<p>RU</p>	
<p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MET- ALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Reuterweg 14, D-60323 Frankfurt am Main (DE). INSTITUT FÜR KATALYSE [RU/RU]; pr. Akad. Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090 (RU).</p>	<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: METALLOGESELLSCHAFT AK- TIENGESELLSCHAFT; Reuterweg 14, D-60323 Frankfurt am Main (DE).</p>	
<p>(72) Erfinder; und</p>		
<p>(75) Erfinder/A anmelder (nur für US): KOMOVA, Oksana Valenti- novna [RU/RU]; Solotodolinskaja 29-222, Novosibirsk, 630090 (RU). SIMAKOV, Andrej Valerjevitch [RU/RU]; ul. Utschenyeh 8-107, Novosibirsk, 630090 (RU). KIRTSCHANOV, Aleksandr Anatoljevitch [RU/RU]; ul. Tereščukovoj 42-47, Novosibirsk, 630090 (RU). KULIKOVSKAJA, Nina Aleksandrovna [RU/RU]; ul. Ruskaja 11-72, Novosibirsk, 630058 (RU). SASONOVA, Natalja Nikolajevna [RU/RU]; pr. Monkoj 11-22, Novosi- birsk, 630072 (RU). MARTSCHUK, Andrej Anatoljevitch [RU/RU]; ul. Demakova 12-33, Novosibirsk, 630128 (RU). BARANNIK, Georgij Borisovitch [RU/RU]; ul.</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, SK, TR, UA, US, russisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TT, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p>	
		<p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>
<p>(54) Title: CATALYST FOR REMOVING THE NITROGEN FROM GASES</p>		
<p>(54) Bezeichnung: KATALYSATOR ZUR ENTSTICKUNG VON GASEN</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>Catalysts with a high level of catalytic activity are used to remove the nitrogen from waste gases of industrial processes. To increase the mechanical strength of the catalysts, they consist of 2 to 12 wt.% of wollastonite and/or tremolite and one or a plurality of active constituents from the group of vanadium, copper and tungsten compounds with the result that, in each case calculated as a metal, the catalyst contains up to 2 wt.% of metallic vanadium, up to 2 wt.% of metallic copper and up to 8 wt.% of metallic tungsten, the remainder being support material.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p>		
<p>Zur Entstickung von Abgasen industrieller Prozesse werden Katalysatoren mit hoher katalytischer Aktivität benutzt. Zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit der Katalysatoren bestehen diese aus 2 bis 12 Gew.-% Wollastonit und/oder Tremolit und einer oder mehrerer aktiven Komponenten aus der Gruppe von Vanadium-, Kupfer- und Wolframverbindungen, so daß, jeweils umgerechnet auf Metall, der Katalysator der Gehalt an metallischem Vanadium bis 2 Gew.-%, der Gehalt an metallischem Kupfer bis 2 Gew.-%, und der Gehalt an metallischem Wolfram bis 8 Gew.-% enthält, Rest Trägermaterial.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichten.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LI	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabon	LV	Lettland	SE	Schweden
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Gambia	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Türkei
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	VN	Vietnam
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland		
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

der Katalysatoren durch die Erzeugung von Katalysatoren mit einer hohen spezifischen katalytischen Aktivität bei erhöhter mechanischer Festigkeit.

Bekannt ist ein Katalysator mit erhöhter mechanischer Festigkeit für SCR-Prozesse, der einen stabilen Träger auf Basis von Aerosilicogel und feuerfestem Ton und abwechselnd aufgetragene Schichten aus Titan- und Vanadiumoxid enthält (SU-A-18 39 632). Die Mängel dieses Katalysators liegen in der komplizierten Technologie des schichtweisen Auftragens der Titan- und Vanadiumoxide, der Abwasseraufbereitung und der betrieblichen Schwierigkeiten bei Abgasen mit hohem Ruß- und Aschegehalt aufgrund des abrasiven Abtrags der aktiven Schicht des Katalysators.

Bekannt ist ein Katalysator, der eine Kombination eines titanhaltigen Trägers und aktiver Komponenten von Oxiden von Übergangsmetallen und Ton mit Teilchengrößen von 100 bis 500 µm bei einem Massenverhältnis titanhaltige Träger zu Ton von 4,5 bis 1,1 (RU-A-20 24 304) darstellt. Mangel dieses Katalysators ist die Verringerung der mechanischen Festigkeit in feuchten Medien durch das Aufblähen des Tons.

Bekannt ist eine Methode zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit des Katalysators durch Zugabe von Aluminiumsilikat- und Tonerdefasern in die zu extrudierende Masse (EP-A-0 375 391). Zu den Bestandteilen des Katalysators gehören Titanoxid und das Oxid eines der Elemente, wie Vanadium, Molybdän und/oder Wolfram sowie anorganische Fasern, wobei der Raum zwischen den Fasern mit den genannten Katalysatorgemischen gefüllt ist. Das Massenverhältnis Katalysatorgemisch zu Fasern liegt unter 3. Nachteile dieses

Katalysators sind die Verdünnung der aktiven Komponente und folglich die Verringerung der Aktivität des Katalysators sowie die begrenzten Möglichkeiten zur Fertigung von verschiedenen Katalysatorgeometrien.

Am nächsten in bezug auf den technischen Gehalt und das erzielbare Ergebnis kommt dem anmeldungsgemäßen Katalysator ein Katalysator, der mindestens 1 bis 2 Gew.-% der Oxidgruppen von Cu, Ni, Co, und V, 7 bis 8 Gew.-% WO_3 , 15 Gew.-% Ton und als Rest Trägermaterial auf TiO_2 -Basis enthält. Der Katalysator wird in Blöcken mit einem Querschnitt von 150 mm x 150 mm, Zellenabmessungen von 7 mm x 7 mm und einer Zwischenwanddicke von 1,5 mm hergestellt. Die spezifische Oberfläche des hergestellten Katalysators beträgt 10 bis 150 m^2/g bei einem Porenvolumen von 0,2 bis 0,6 cm^3/g . Der Umwandlungsfaktor der NO , liegt bei Temperaturen von 350 bis 380°C bei höchstens 89 % (US-A-42 94 806). Wesentlicher Nachteil des genannten Katalysators ist seine niedrige mechanische Festigkeit, weshalb sein Betrieb ohne zusätzliche Maßnahmen nicht möglich ist. Es wird vorgeschlagen, die Stirnseite der Blöcke mit einem glashaltigen Überzug auf Glasurbasis zu beschichten. Zusätzlich wird vor der Frontbeschichtung des Katalysators ein Metallgitter angebracht, das entsprechend den Querschnittsabmessungen des Katalysators gestanzt ist. Zu den Nachteilen des Prototyps gehört der hohe Energieaufwand und die Mehrstufigkeit des Fertigungsprozesses, wie zusätzliche Herstellung des Glasurwerkstoffes, das Auftragen auf eine vorgegebene Tiefe der Stirnseiten des Katalysators mit anschließender Wärmebehandlung sowie die blockweise Herstellung von keramischen Schutzschichten und metallischen Gittern.

Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Entwicklung eines Katalysators zur Reinigung von Abgasen mit erhöhter mechanischer Festigkeit bei Beibehaltung einer hohen katalytischen Aktivität.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch einen Katalysator, bestehend aus

2 bis 12 Gew.-% Wollastonit und/oder Tremolit und einer oder mehreren aktiven Komponenten aus der Gruppe von Vanadium-, Kupfer- und Wolframverbindungen, so daß, jeweils umgerechnet auf Metall, der Katalysator

bis 2 Gew.-% Vanadium

bis 2 Gew.-% Kupfer und

bis 8 Gew.-% Wolfram enthält,

Rest Trägermaterial

Für die Herstellung des Katalysators wird als thermostabiles Fasermaterial Wollastonit und/oder Tremolit eingesetzt, das eine Armierungswirkung entwickelt und damit zur Verfestigung des Katalysators führt und die Erhöhung des Anteils der dem Transport dienenden Makroporen mit Abmessungen über 10000 Å begünstigt. Wollastonit ist ein Mineral der Klasse der Kettensilikate mit der Formel $\text{Ca}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ und wird bei der Metamorphose von Kalksteinen gebildet. Tremolit ist ein Mineral der Klasse der Kettensilikate der Gruppe der monoklinen Amphibole mit der Formel $[\text{Ca}, \text{Mg}_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}](\text{OH})_2]_n$.

Der erfindungsgemäße Katalysator weist im Vergleich mit bekannten Katalysatoren eine erhöhte mechanische Festigkeit und hohe katalytische Aktivität auf.

Der Fertigungsprozeß des Katalysators umfaßt folgende Stadien:

- Mischung der schüttfähigen Ausgangskomponenten:
Titandioxid, Wollastonit und/oder Tremolit, mit oder ohne Zusatz von Wolframoxid, Ton und Glasfasern
- Zusatz von Kupfer- und/oder Vanadiumsalzen in wäßriger Lösung
- Langzeitmischung der erhaltenen Masse unter Zusatz von organischen Plastifikatoren und Wasser
- Extrusion oder Formgebung der Katalysatormasse
- Vortrocknen, Trocknen, Glühen

Zur Herstellung der Katalysatoren wurden Wollastonit- und Tremolitpulver natürlicher Herkunft mit Teilchenabmessungen von 10 bis 100 μm eingesetzt.

Die Eigenschaften der Katalysatoren und Ergebnisse ihrer Prüfung sind in der Tabelle aufgeführt. Der Gehalt an aktiven Kupfer- und/oder Vanadium-Komponenten und/oder Wolfram-Komponenten ist umgerechnet auf den Metallgehalt angegeben.

Vorzugsweise beträgt der Vanadium-Gehalt 0,16 bis 1 Gew.-%, der Kupfer-Gehalt 0,2 bis 2 Gew.-% und der Wolfram-Gehalt 4 bis 8 Gew.-%.

Der Katalysator hat vorzugsweise folgende Zusammensetzung:

Vanadium	0,16 bis 1,0 Gew.-%
Kupfer	0,2 bis 1,8 Gew.-%
Wolfram	6 bis 8 Gew.-%
Tremolit und/oder Wollastonit	2 bis 12 Gew.-%
Rest Trägermaterial	

Das Trägermaterial besteht aus Titandioxid, vorzugsweise der Modifikation Anatas.

Der erfindungsgemäße Katalysator enthält zusätzlich Glasfasern in einer Menge von bis zu 5 % und/oder Ton in einer Menge von bis zu 10 Gew.-% und/oder Eisen in einer Menge von bis zu 2 Gew.-%.

Gegebenenfalls kann der Katalysator noch bis zu 0,5 Gew.-% Niob enthalten.

Der Anteil des Katalysators an Makroporen mit Abmessungen von über 10000 Å beträgt wenigstens 23 Gew.-%.

Gemäß der Erfindung liegt der Katalysator in Form von Kugeln, Sternen, Sätteln, Ringen, Aggregaten, Waben oder Pellets vor.

Die Erfindung wird anhand von Beispielen näher erläutert. In der nachfolgenden Tabelle sind die Zusammensetzung (in Gew.-%)

des zugesetzten aktiven Komponenten, umgerechnet auf den Metallgehalt, die Gehalte an Tremolit, Wollastonit, Ton und Glasfasern angegeben und die Anteile an Makroporen als rel. Einheit, die Festigkeit der Katalysatormasse sowie die Ergebnisse der NO_x -Umsatzes dargestellt.

In den Beispielen 1 bis 4 wurden TiO_2 in Anatas-Modifikation mit einer spezifischen Oberfläche von $15 \text{ m}^2/\text{g}$ bei einem Porenvolumen von $0,34 \text{ ml/g}$ eingesetzt, das durch Dampfphasenhydrolyse von Titanchlorid gewonnen wurde.

Beispiel 1

In einem Z-förmigen Mischer werden $9,38 \text{ kg TiO}_2$, $0,5 \text{ kg WO}_3$ gemischt und weiter eine Vanadylsulfatlösung ($0,298 \text{ kg VOSO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ in $1,5 \text{ l Wasser}$) hinzugefügt. Für die Ausbildung der erforderlichen Formungseigenschaften wird eine Lösung von Polyäthylenoxid (PEO) ($0,1 \text{ kg PEO}$ in $1 \text{ l H}_2\text{O}$) hinzugegeben. Die Komponenten werden eine Stunde lang bis zur Erzielung einer homogenen plastischen Masse sorgfältig gemischt.

Aus der erhaltenen Masse werden auf Laboranlagen kleinzellige Modellblöcke mit einem Durchmesser von 10 mm , einem Kanalquerschnitt von $1,2 \text{ mm} \times 1,2 \text{ mm}$, einer Wanddicke $0,4 \text{ mm}$ und Blöcke mit einem Querschnitt von $24 \text{ mm} \times 24 \text{ mm}$, einem Kanalquerschnitt von $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$, einer Wanddicke von $1,5 \text{ mm}$ sowie Ringe mit einem Außendurchmesser von 6 mm und einem Innendurchmesser von 2 mm zur Bestimmung der mechanischen Festigkeit extrudiert. Auf einer Vakuumschneckenpresse werden Blöcke mit Wabenstruktur in Form eines quadratischen Prismas mit einem Querschnitt von $75 \text{ mm} \times$

75 mm oder 150 mm x 150 mm und Kanalabmessungen von 2 mm x 2 mm und 5,6 mm x 5,6 mm, Wanddicken von 0,8 bis 1,4 mm und einer Blocklänge von 150 bis 500 mm extrudiert. Die Katalysatoren werden vorgetrocknet, getrocknet und an Luft unter ständiger Temperaturerhöhung bis 500°C mit Zwangszirkulation des Wärmeträgers durch die Kanäle thermisch behandelt und 4 Stunden lang bei einer Temperatur von 500°C gehalten.

Beispiel 2

In einem Z-förmigen Mischer werden 8,68 kg TiO_2 , 1 kg WO, und 0,2 kg Tremolit gemischt, weiter eine Vanadylsulfatlösung (0,298 kg $\text{VOSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 1,5 l Wasser), sowie eine Lösung von Polyäthylenoxid (0,1 kg PEO in 0,96 l H_2O) hinzugefügt. Die Herstellung des Katalysators ist analog derjenigen gemäß Beispiel 1.

Beispiel 3

In einem Z-förmigen Mischer werden 8,58 TiO_2 , 0, 1 kg WO, und 1,2 kg Tremolit gemischt, weiter eine Vanadylsulfatlösung (0,298 kg $\text{VOSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 1,5 l Wasser), sowie eine Lösung von Polyäthylenoxid (0,1 kg PEO in 0,96 l H_2O) hinzugefügt. Die Herstellung des Katalysators ist analog derjenigen gemäß Beispiel 1.

Beispiel 4

In einem Z-förmigen Mischer werden 8,21 kg TiO_2 , 0,45 kg Tremolit und 0,18 kg Wollastonit gemischt, weiter eine Vanadylsulfatlösung (0,383 kg $\text{VOSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 1,5 l Wasser), sowie eine Lösung von Polyäthylenoxid (0,09 kg PEO in 0,74 l

H₂O) hinzugefügt. Die Herstellung des Katalysators ist analog derjenigen gemäß Beispiel 1.

Beispiel 5

Für die Herstellung des Katalysators wurde ein Träger verwendet, der im wesentlichen aus TiO₂ (Anatas) mit einer spezifischen Oberfläche von 132 m²/g bei einem Porenvolumen von 0,42 ml/g besteht, das durch Hydrolyse von Titanisulfat gewonnen wurde.

In einem Z-förmigen Mischer werden 8,24 kg TiO₂ und 1 kg Wollastonit gemischt, weiter eine Kupfernitratlösung (0,759 kg Cu(NO₃), · 3 H₂O), sowie die Lösung von Polyäthylenoxid (0,1 kg PEO in 1,3 l H₂O) hinzugefügt. Die Herstellung des Katalysators ist analog derjenigen gemäß Beispiel 1.

In den Beispielen 6 bis 10 (außer Beispiel 8) wurde ein Träger verwendet, der im wesentlichen aus TiO₂ (Anatas) mit einer spezifischen Oberfläche von 190 bis 200 m²/g bei einem Porenvolumen von 0,5 bis 0,6 ml/g besteht, das durch Hydrolyse von Titanchlorid gewonnen wurde und unterschiedliche Vanadiumanteile als Beimengung enthält.

Beispiel 6

In einem Z-förmigen Mischer werden 8,83 kg TiO₂-Träger mit 0,34 Gew.-% Vanadium und 0,9 kg Tremolit gemischt, weiter eine Kupfersulfatlösung (0,427 kg CuSO₄ · 5 H₂O in 2 l Wasser), sowie eine Lösung von Polyäthylenoxid (0,1 kg PEO in 1,8 l H₂O) hinzugefügt. Die folgende Prozedur zur Herstellung des Katalysators ist analog derjenigen gemäß Beispiel 1.

Beispiel 7

In einem Z-förmigen Mischer werden 8,1 kg TiO_2 -Träger mit 0,86 Gew.-% Vanadium, 1 kg Wolframoxid und 0,9 kg Tremolit gemischt, und weiter die Lösung von Polyäthylenoxid (0,1 kg PEO in 3,6 l H_2O) hinzugefügt. Die Herstellung des Katalysators ist analog derjenigen gemäß Beispiel 1.

Beispiel 9

In einem Z-förmigen Mischer werden 8,05 kg TiO_2 -Träger mit 0,37 Gew.-% Vanadium, 0,5 kg Tremolit und 1 kg Ton gemischt, weiter eine Kupfersulfatlösung (0,699 kg $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 2,5 l Wasser) sowie eine Lösung von Polyäthylenoxid (0,1 kg PEO in 1 l H_2O) hinzugefügt. Die Herstellung des Katalysators ist analog derjenigen gemäß Beispiel 1.

Beispiel 10

In einem Z-förmigen Mischer werden 7,25 kg TiO_2 -Träger mit 0,22 Gew.-% Vanadium, 1 kg Wolframoxid, 0,5 kg Tremolit, 0,7 kg Ton und 0,5 kg Mullit-Tonerdefasern gemischt, weiter eine Kupfersulfatlösung (0,078 kg $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 2,5 l Wasser), sowie eine Lösung von Polyäthylenoxid (0,1 kg PEO in 1,2 l H_2O) hinzugefügt. Die Herstellung des Katalysators ist analog derjenigen gemäß Beispiel 1.

Für die Herstellung der Katalysatoren nach Beispiel 8 und 11 wurde ein Träger verwendet, der im wesentlichen TiO_2 (Anatas) mit einer spezifischen Oberfläche von $74 \text{ m}^2/\text{g}$ bei einem Porenvolumen von $0,36 \text{ ml/g}$ enthält und durch Hydrolyse von Titanylsulfat gewonnen wurde.

Beispiel 8

In einem Z-förmigen Mischer werden 7,96 kg TiO_2 -Träger, 1 kg Wolframoxid, 0,9 kg Tremolit gemischt, weiter eine Kupfernitratlösung ($0,416 \text{ kg Cu(NO}_3)_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$, sowie eine Lösung von Polyäthylenoxid ($0,1 \text{ kg PEO in } 1 \text{ l H}_2\text{O}$) hinzugefügt. Die Herstellung des Katalysators ist analog derjenigen gemäß Beispiel 1.

Beispiel 11

In einem Z-förmigen Mischer werden 8,08 kg TiO_2 -Träger, 0,5 kg Tremolit, 0,7 kg Ton und 0,5 kg Mullit-Tonerdefasern gemischt, weiter eine Kupfersulfatlösung ($0,350 \text{ kg CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O in } 1 \text{ l Wasser}$), sowie eine Lösung von Polyäthylenoxid ($0,1 \text{ kg PEO in } 1,5 \text{ l H}_2\text{O}$) hinzugefügt. Die Herstellung des Katalysators ist analog derjenigen gemäß Beispiel 1.

Beispiel 12

In einem Z-förmigen Mischer werden 9,07 kg TiO_2 -Träger und 0,9 kg Tremolit gemischt, weiter eine Vanadylsulfatlösung ($0,067 \text{ kg VO}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O in } 1,5 \text{ l Wasser}$), sowie eine Lösung von Polyäthylenoxid ($0,1 \text{ kg PEO in } 1 \text{ l H}_2\text{O}$) hinzugefügt. Die Herstellung des Katalysators ist analog derjenigen gemäß Beispiel 1.

Beispiel 13

In einem Z-förmigen Mischer werden 9,05 kg TiO_2 -Träger und 0,9 kg Tremolit gemischt, weiter eine Kupfersulfatlösung ($0,078 \text{ kg CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O in } 1,1 \text{ l Wasser}$), sowie eine Lösung von Polyäthylenoxid ($0,1 \text{ kg PEO in } 1 \text{ l H}_2\text{O}$) hinzugefügt. Die Herstellung des Katalysators ist analog derjenigen gemäß Beispiel 1.

Beispiel 14 (entsprechend Prototyp)

Gleichzeitig werden die Katalysatorkomponenten gemischt:

2 Teile Ammoniummetavanadat, 8 Teile Ammoniumparawolframat, 100 Teile Titanoxid, 15 Teile Ton, 2 Teile Polyäthylenoxid, 20 Teile Polyäthylenglykol und 50 Teile Wasser. Die Herstellung des Katalysators ist analog derjenigen gemäß Beispiel 1.

Die katalytischen Eigenschaften der Musterkatalysatoren werden auf einer Durchflußanlage mit einem Gasgemisch NO_x - 0,05 Vol.-%, NH_3 - 0,05 Vol.-% und O_2 - 0,5 Vol.-% untersucht. Die Volumengeschwindigkeit beträgt 27000 h^{-1} . Die Gasanalyse wird chromatographisch vorgenommen. Der Umwandlungskoeffizient des NO_x wird nach folgender Formel bestimmt:

$$X_{\text{NO}} = \frac{C(\text{NO})_0 - C(\text{NO})}{C(\text{NO})_0} \times 100 \%$$

Die Prüfung wird im Temperaturbereich von 225 bis 400°C vorgenommen.

Zur Bestimmung der mechanischen Festigkeit wird die Masse als Ring mit einer Höhe, die gleich dem Außendurchmesser ist, extrudiert und danach in Querrichtung bis zur Zerstörung zusammengepreßt. Die Prüfung besteht in der Messung der Zerstörungskraft, die auf den Ring wirkt, zwischen zwei parallelen Platten (Gerät MP-9S). Die Festigkeit des

Katalysators wird in Kilogramm pro Quadratzentimeter angegeben und nach folgender Formel berechnet:

$$P_0 = \frac{N \cdot A}{S}$$

Hierin sind:

- N - die Anzeige des Gerätes in Teilstrichen
- A - Kalibrierfaktor in kg/Teilstrich
- S - Ringquerschnitt in cm².

Die Porenstruktur wurde durch Hg-Porometrie mit dem Gerät Porosiger-9300 bestimmt.

Wie aus den angeführten Beispielen folgt, liegt der optimale Gehalt an Tremolit und/oder Wollastonit im Bereich von 2 bis 12 Gew.-% (Beispiele 1 bis 3). Ein Gehalt an Tremolit und/oder Wollastonit unter 2 Gew.-% ist unzureichend für die Erzielung einer hohen mechanischen Festigkeit. Die Erhöhung dieses Gehalts auf mehr als 12 Gew.-% verschlechtert signifikant die Plastizitätseigenschaften der zu formenden Masse. Die Einführung von Tremolit und/oder Wollastonit in die Katalysatormasse gewährleistet ihre ausgezeichnete Formbarkeit und die hohe mechanische Festigkeit des Katalysators. Das ermöglicht die Herstellung des Katalysators ohne Einsatz von Glasfasern, Ton und teuren organischen Plastifikatoren (Beispiel 5). Gleichzeitig erhöht der Einsatz von Tremolit und Wollastonit den Anteil der gastransportierenden Makroporen (10000 Å) unter Beibehaltung der hohen mechanischen Festigkeit (Beispiel 2).

Möglich ist die Herstellung von Katalysatoren mit geringem Anteil der aktiven Komponente (Beispiele 10, 13, 14).

Auf diese Weise verfügt der vorgeschlagene Katalysator über eine hohe mechanische Festigkeit und Aktivität in SCR-Prozessen von Stickoxiden durch Ammoniak.

Tabelle

Beispiele Nr.	Trennjill Gew. %	Wollastonit Gew. %	Ton Gew. %	Glasfasern Gew. %	Anteil Macroporen rel. Eintr.)	Festigkeit kg/cm ²	Umsatz NO ^{*)} Vol. %
1	—	—	—	—	18	0,7	87
2	2	—	—	—	23	3,4	84
3	12	—	—	—	35	8,7	85
4	5	2	—	—	30	8,1	89
5	—	10	—	—	33	8,5	87
6	9	—	—	—	30	8,9	91
7	9	—	—	—	31	11,2	87
8	9	—	—	—	32	8	86
9	5	—	10	—	27	9,1	88
10	5	—	7	5	29	12,3	89
11	5	—	7	5	29	8,1	86
12	9	—	—	—	31	8	84
13	9	—	—	—	31	8,1	74
14**)	—	—	15	—	21	1,5	79

*) - Poren > 10000 Å

**) - Beispiel nach Prototyp

***) - Umwandlung NO bei 350°C

Patentansprüche

1. Katalysator zur Entstickung von Abgasen, zusammengesetzt aus

2 bis 12 Gew.-% Wollastonit und/oder Tremolit und
einer oder mehreren aktiven Komponenten aus der Gruppe von
Vanadium-, Kupfer- und Wolframverbindungen, so daß, jeweils
umgerechnet auf Metall, der Katalysator

bis 2 Gew.-% Vanadium,
bis 2 Gew.-% Kupfer und
bis 8 Gew.-% Wolfram enthält,
Rest Trägermaterial
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
das Trägermaterial aus Titandioxid, vorzugsweise der
Modifikation Anatas, besteht.
3. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 und 2,
gekennzeichnet durch einen Vanadium-Gehalt von 0,16 bis 1
Gew.-%.
4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
gekennzeichnet durch einen Kupfer-Gehalt von 0,2 bis 2
Gew.-%.
5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
gekennzeichnet durch einen Wolfram-Gehalt von 4 bis 8
Gew.-%.

6. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch
 - 2 bis 12 % Wollastonit und/oder Tremolit,
 - einen Vanadium-Gehalt von 0,16 bis 1 %,
 - einen Kupfer-Gehalt von 0,2 bis 1,8 Gew.-%,
 - einen Wolfram-Gehalt von 6 bis 8 Gew.-%,
 - Rest Trägermaterial
7. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch einen Zusatz an Glasfasern in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%.
8. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch einen Zusatz an Ton in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%.
9. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet durch einen Zusatz an Niob in einer Menge von bis zu 0,5 Gew.-%.
10. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Makroporen mit Abmessungen über 10000 Å wenigstens 23 Gew.-% beträgt.
11. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß Wollastonit und Tremolit eine Teilchengröße von 10 bis 100 µm besitzen.

12. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß dieser in Form von Kugeln, Sternen, Sätteln, Ringen, Aggregaten, Waben oder Pellets vorliegt.
13. Verwendung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Entfernung bzw. Oxidation von Schadstoffen, insbesondere Dioxinen, Furanen, PAK, PCB, PAH und anderen Kohlenstoffverbindungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 97/01732

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01D53/86 B01J21/16 B01J23/22 B01J23/30 B01J23/72

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 294 806 A (ABE KAZUNOBU ET AL) 13 October 1981 cited in the application see example 1 ---	1-8
Y	DE 26 03 161 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 5 August 1976 see table V ---	1-8
A	DE 34 33 197 A (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO) 28 March 1985 see the whole document ---	1-12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 283 (C-0955), 24 June 1992 & JP 04 074530 A (CHIYODA CORP), 9 March 1992, see abstract ---	1-12

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but used to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 July 1997

Date of mailing of the international search report

01.08.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5811 Palisadean 2
NL - 2260 HW Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Persichini, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 97/01732

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 283 (C-0955), 24 June 1992 & JP 04 074531 A (CHIYODA CORP), 9 March 1992, see abstract</p> <p>-----</p>	1-12

Form PCT/ISA/218 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/01732

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4294806 A	13-10-81	NONE	
DE 2603161 A	05-08-76	JP 996783 C	20-05-80
		JP 51887186 A	30-07-76
		JP 54030398 B	29-09-79
		AU 502340 B	19-07-79
		AU 1054276 A	28-07-77
		CA 1065833 A	06-11-79
		FR 2299881 A	27-08-76
		GB 1495101 A	14-12-77
		US 4065406 A	27-12-77
DE 3433197 A	28-03-85	US 4520124 A	28-05-85

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/01732

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSORGANSTANDES

IPK 6 B01D53/86 B01J21/16 B01J23/22 B01J23/36 B01J23/72

Nach der Internationalen Patentreklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfgebiet (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 6 B01D B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfgebiet gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 294 806 A (ABE KAZUNOBU ET AL) 13. Oktober 1981 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiel 1 ---	1-8
Y	DE 26 03 161 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 5. August 1976 siehe Tabelle V ---	1-8
A	DE 34 33 197 A (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO) 28. März 1985 siehe das ganze Dokument ---	1-12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 283 (C-0955), 24. Juni 1992 & JP 04 074530 A (CHIYODA CORP), 9. März 1992, siehe Zusammenfassung ---	1-12
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam angesehen ist

"B" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelsfrei erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum eines anderen im Recherchenbereich gestützten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausübung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nachvollziehbar ist

"A" Veröffentlichung, der Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Ablaufs der internationalen Recherche

14. Juli 1997

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

01.08.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.O. Box 1, Patentlaan 1
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel.: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 spo nl,
Fax: (+31-70) 340-2046

Bevollmächtigter Beauftragter

Persichini, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/01732

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Beschreibung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 283 (C-0955), 24.Juni 1992 & JP 04 074531 A (CHIYODA CORP), 9.März 1992, siehe Zusammenfassung -----</p>	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/61732

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4294806 A	13-10-81	KEINE	
DE 2603161 A	05-08-76	JP 996783 C	28-05-80
		JP 51087186 A	30-07-76
		JP 54030398 B	29-09-79
		AU 502340 B	19-07-79
		AU 1054276 A	28-07-77
		CA 1065833 A	06-11-79
		FR 2299081 A	27-08-76
		GB 1495101 A	14-12-77
		US 4065406 A	27-12-77
DE 3433197 A	28-03-85	US 4520124 A	28-05-85